

Requested Patent: WO9845216A1

Title: ;

Abstracted Patent: DE19809057 ;

Publication Date: 1998-10-08 ;

Inventor(s): ;

Applicant(s):

SVENTO CHEM RHEINFELDEN GMBH (DE); OBERLAND GLAS (DE) ;

Application Number: DE19981009057 19980304 ;

Priority Number(s): DE19981009057 19980304; DE19971014020 19970404 ;

IPC Classification: C03C17/30; C03C17/32 ;

Equivalents:

AU741428, AU7641198, EP0914302 (WO9845216), B1, ES2162450T,
JP2000512259T, PT914302T

ABSTRACT:

A process for manufacturing surface-sealed hollow glass containers is characterised in that during the manufacturing process the hollow glass containers are coated with a water-based, cold treatment product at the outlet area of the cooling furnace arranged after a machine for manufacturing hollow glass containers. The water-based cold treatment product contains the following components: (I) a water-based organopolysiloxane-containing composition produced from alkoxysilanes bearing a functional group and alkoxysilanes selected among trialkoxysilanes, dialkoxysilanes and tetra-alkoxysilanes; and (II) a silicium-free component selected among waxes, partial fatty acid esters, fatty acids and/or surfactants. The thus produced hollow glass containers have an increased continued use resistance.

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C03C 17/30, 17/34		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/45216 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1998 (15.10.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01841			(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. März 1998 (28.03.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 14 020.3 4. April 1997 (04.04.97) DE 198 09 057.9 4. März 1998 (04.03.98) DE			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): SIVENTO CHEMIE RHEINFELDEN GMBH [DE/DE]; Friedrichstrasse 48, D-79618 Rheinfelden (DE). OBERLAND GLAS AG [DE/DE]; Oberlandstrasse 15, D-88410 Bad Wurzach (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): JENKNER, Peter [AT/DE]; Friedrich-Ebert-Strasse 8/22, D-79618 Rheinfelden (DE). LOMÖLDER, Rainer [DE/DE]; Gigastrasse 40b, D-48153 Münster (DE). SPEIER, Peter [DE/DE]; Hammkamp 13, D-45768 Marl (DE). STÄBLER, Elmar [DE/DE]; Ravensburger Strasse 52, D-88410 Bad Wurzach (DE). FICKLER, Alois [-/DE]; Weilbach, D-87772 Pfaffenhausen (DE). BUCHMAYER, Gerd [-/DE]; Espenweg 26, D-88410 Bad Wurzach (DE).			

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING SURFACE-SEALED HOLLOW GLASS CONTAINERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG OBERFLÄCHENVERSIEGELTER HOHGLASBEHÄLTER
(57) Abstract

A process for manufacturing surface-sealed hollow glass containers is characterised in that during the manufacturing process the hollow glass containers are coated with a water-based, cold treatment product at the outlet area of the cooling furnace arranged after a machine for manufacturing hollow glass containers. The water-based cold treatment product contains the following components: (I) a among trialkoxysilanes, dialkoxysilanes and tetra-alkoxysilanes; and (II) a siliconium-free component selected among waxes, partial fatty acid esters, fatty acids and/or surfactants. The thus produced hollow glass containers have an increased continued use resistance.

(57) Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Herstellung oberflächenversiegelter Hohlglasbehälter ist dadurch gekennzeichnet, daß im Herstellungsprozeß im Bereich des Austritts des Kühlfens, der einer Maschine zur Herstellung von Hohlglasbehältern nachgeordnet ist, eine Beschichtung der Hohlglasbehälter mittels eines wasserbasierenden Kaltendvergütungsmittels erfolgt, wobei das Kaltendvergütungsmittel folgende Komponenten enthält: I. Eine wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung, hergestellt aus Alkoxy silanen, die eine funktionelle Gruppe tragen, und Alkoxy silanen, die ausgewählt sind aus Trialkoxysilanen, Dialkoxy silanen und Tetraalkoxysilanen, und II. so hergestellten Hohlglasbehälter weisen eine gesteigerte Dauergebrauchsfestigkeit auf.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung oberflächenversiegelter Hohlglasbehälter

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung oberflächenversiegelter Hohlglasbehälter mit Hilfe eines speziellen Kaltendvergütungsmittels.

5

Es ist bekannt, im Herstellungsprozeß der Hohlglasbehälter diese einer Oberflächenbehandlung zu unterziehen, mit der äußere Schäden, wie Mikrorisse, überdeckt und weitere Schäden minimiert werden sollen. So wird bereits unmittelbar nach der Produktionsmaschine die sogenannte Heißendvergütung auf die 500 bis 550 °C heiße Glasoberfläche als dünne Schicht 10 aufgebracht. Hierbei handelt es sich insbesondere um Titan- und Zinnchloride. Diese erzeugen auf den Glasoberflächen eine Titan- oder Zinndioxidschicht, wobei das freiwerdende Chlor in das Abgas übergeht. Die Aufbringung des Heißendvergütungsmittels erfolgt durch Bedampfung oder Sprühzerstäubung.

15 Nach der Heißendvergütung durchlaufen die Hohlglasbehälter einen Kühlofen, in dem sie zur Vermeidung von schädlichen Spannungen langsam abgekühlt werden.

Am sogenannten Austragsende des Kühlofens werden die zuvor heißendvergüteten Hohlglasbehälter entweder mittels Bedampfung oder durch Sprühzerstäubung kaltendvergütet. 20 Dadurch entsteht die für den weiteren Ablauf in der Glashütte und im Abfüllbetrieb notwendige Glätte.

Die häufigsten Substanzen, die als Kaltendvergütungsmittel Verwendung finden, sind Tenside, Fettsäureprodukte, partielle Fettsäureester, Esterwachsemulsionen und unterschiedliche 25 Polyethylen-Dispersionen.

Ein Beschichtungsverfahren, bei dem zuerst eine Heißendvergütung durchgeführt wird und anschließend als Kaltendvergütungsmittel ein Olefinpolymerisat, ein Polyurethan, ein Polystyrol oder ein Essigsäuresalz eines Alkylamins aufgesprührt wird, ist aus der DE-PS 12 91 448 30 bekannt. Die so beschichteten Flaschen genügen jedoch nicht allen Anforderungen.

Eine gewisse Verbesserung der Kratzfestigkeit wird erzielt, wenn die als Kaltendvergütungsmittel aufgesprühte Polyethylen-Dispersion zusätzlich ein Silan enthält (US-

PSS 3 438 801, 3 801 361, 3 873 352, 4 130 677, 4 374 879; EP-A-0 146 142). Das Eigenschaftsniveau reicht jedoch noch nicht für alle Anwendungen aus.

Eine weitere Entwicklung des Standes der Technik ging dahin, als Kaltendvergütung zuerst die

5 Lösung oder Dispersion eines Silans und anschließend eine weitere Komponente wie z. B. eine Polyethylendispersion aufzusprühen. Hier sei auf die US-PSS 3 438 801, 4 130 677, 4 304 802, 5 567 235 (entspricht der WO-A-95/00259) sowie auf die EP-A-0 146 142 und die EP-A-0 478 154 hingewiesen.

10 Darüber hinaus ist es bekannt, daß eine Kaltendvergütung auch mit einem Polysiloxan durchgeführt werden kann (US-PS 4 985 286; DE-A-31 44 457).

Trotz der beschriebenen Vergütungen, die zwar eine gute Basisfestigkeit der Glasbehälter gewährleisten, nimmt diese jedoch im weiteren Produktionsprozeß und dem anschließenden

15 Gebrauch der Behälter rapide ab. Ursachen für diesen Festigkeitsverlust sind Mikrobeschädigungen, die unvermeidbar während der Formgebung und dem anschließenden Heißendtransport der Glasbehälter entstehen und je nach Beschädigungsgrad, Beschädigungsposition und Behälterbelastung als potentielle Bruchauslöser wirken können.

20 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, derartige Mikrobeschädigungen noch im Herstellungsprozeß unschädlich zu machen.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, die Hohlkörper bei der anschließenden Handhabung, d. h. auf dem Transportband, beim Abpacken, beim Versand und beim Befüllen, gegen mechanische

25 Einwirkungen auf die Oberfläche unempfindlicher zu machen.

Ein weiterer wesentlicher Gesichtspunkt ist der, daß die Hohlkörper gegenüber dem Stand der Technik eine verbesserte Dauergebrauchsfestigkeit aufweisen sollten. So sollten insbesondere Mehrwegflaschen für kohlensäurehaltige Getränke auch nach vielen Rückläufen noch eine ausreichend hohe Festigkeit und insbesondere Innendruckfestigkeit aufweisen.

30

Zusätzlich sollten die Hohlglasbehälter eine verbesserte chemische Resistenz aufweisen, insbesondere gegenüber Wasser und Waschläugen.

Darüber hinaus sollten die Trocken- und die Naßkratzfestigkeit gesteigert und die Durchkratzeigenschaften verbessert werden.

5 Insgesamt sollten die mechanischen Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik so verbessert werden, daß bei gleicher Festigkeit das Behältergewicht reduziert werden kann.

Die mechanischen Eigenschaften sollten gegenüber dem Stand der Technik weiterhin so verbessert werden, daß bei gleicher Endfestigkeit auf eine Heißendvergütung verzichtet werden kann.

10

Gegenüber der üblicherweise durchgeführten Vergütung sollte eine verbesserte Etikettierung, auch mit herkömmlichen Leimen, möglich sein.

15 Diese Verbesserungen sollten mit einem möglichst einfachen Verfahren erzielt werden, das in üblichen Produktionsanlagen ohne nennenswerte zusätzliche Investitionskosten durchgeführt werden kann. Insbesondere sollte hierbei die Notwendigkeit eines Curingsschrittes vermieden werden, da dies höhere Investitions- und Verfahrenskosten bedeuten würde.

20 Insgesamt sollte die erfindungsgemäße Wirkung unmittelbar nach Durchführung der Verfahrensmaßnahme eintreten, d. h. ohne nennenswerte Wartezeit, so daß die Schutzwirkung beim anschließenden Weitertransport auf dem Band ohne Verzögerung auftritt.

25 Zur Lösung dieser Aufgaben wird ein Verfahren zur Herstellung oberflächenversiegelter Hohlglasbehälter vorgeschlagen, bei dem im Herstellungsprozeß im Bereich des Austritts des Kühlofens, der einer Maschine zur Herstellung von Hohlglasbehältern nachgeordnet ist, eine Beschichtung der Hohlglasbehälter mittels eines wasserbasierenden Kaltendvergütungsmittels erfolgt,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Kaltendvergütungsmittel folgende Komponenten enthält:

30

I. Eine wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung, hergestellt aus

a) Q Molen einer funktionelle Gruppe tragender Alkoxysilane der allgemeinen Formel
$$A-Si(R^1)_y(OR^*)_{3-y}$$

und

b) M Molen Alkoxy silane, ausgewählt aus

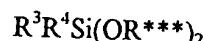
a) Trialkoxysilanen der allgemeinen Formel



II

und/oder

b) Dialkoxy silanen der allgemeinen Formel



III

und/oder

γ) Tetraalkoxysilanen der allgemeinen Formel



IV

10

wobei A einen Substituenten bedeutet, der mindestens eine direkt oder über einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit Silicium verbundene Amino-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Amido-, Epoxy-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Cyano-, Isocyanato-, Ureido-, Thiocyanato-, Mercapto-, Sulfan- oder Halogengruppe besitzt,

15

R^1 = Methyl, Ethyl oder A (wie vorstehend definiert),

$y = 0$ oder 1 , R^* , R^{**} , R^{***} und R^{****} sind unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine entsprechende Alkylgruppe, die mit einem Alkyl[(poly)ethylenglykol]-Rest substituiert ist,

20

R^2 , R^3 und R^4 sind unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder aromatische Gruppe mit jeweils maximal 18 C-Atomen oder eine derartige Gruppe, die teil- oder perfluoriert und/oder mit Alkyloxy- und/oder mit Aryloxygruppen substituiert ist,

im molaren Verhältnis $0 \leq M/Q \leq 20$,

25

II. Eine siliciumfreie Komponente, ausgewählt aus

- a) einem Wachs und/oder
- b) einem partiellen Fettsäureester und/oder
- c) einer Fettsäure und/oder
- 30 d) einem Tensid;

weiterhin gekennzeichnet dadurch,

daß das wasserbasierende Kaltendvergütungsmittel einen Trockensubstanzanteil von 0,1 bis 10 Gew.-% besitzt, wobei, bezogen auf Trockensubstanzen, das Gewichtsverhältnis der

organopolysiloxanhaltigen Zusammensetzung I zur siliciumfreien Komponente II 0,05 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

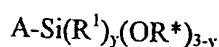
5 Gegenstand der Erfindung sind darüber hinaus auch die gemäß diesem Verfahren hergestellten Hohlglasbehälter.

Hohlglasbehälter im Sinne dieser Erfindung sind grundsätzlich jede Art von Verpackungsglas, beispielsweise Flaschen, Konservengläser, Ampullen, Tablettenrörchen oder Flacons.

10 Auf die Oberflächen der frisch hergestellten Hohlglasbehälter kann, falls gewünscht, im Bereich des Eintritts des Kühlofens ein an sich bekanntes sogenanntes Heißendvergütungsmittel nach jedem Verfahren des Standes der Technik aufgebracht werden. Angesichts der erfindungsgemäß erzielten enormen Steigerung der Gebrauchsfestigkeit kann aber auch auf die Heißendvergütung verzichtet werden, was nicht nur kostengünstiger ist, sondern auch durch Emissionsreduzierung 15 einen ökologischen Vorteil bietet. Darüber hinaus erhält man bei Fortfall der Heißendvergütung verbesserte Produktionsbedingungen bei der Glasbehälterherstellung durch zusätzlichen Freiraum, wie Verlängerung der Maschinenbandkühlung, der Seitenkühlung, besseren Zugriff, Installationsmöglichkeit für Heißendinspektionsmaschinen usw.

20

Das eine funktionelle Gruppe tragende Alkoxydilsilan der allgemeinen Formel

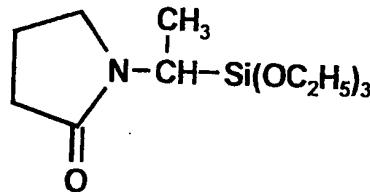


I

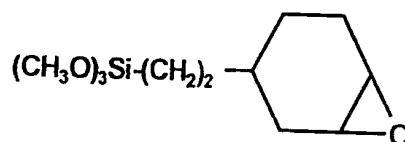
25

kann beispielsweise aus folgenden Verbindungen ausgewählt werden:

3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 3-Pyrrolidinopropyl-
 30 trimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan,
 N-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-(Benzylaminoethyl)-3-aminopropyl-
 trimethoxysilan, p-Anilino-triethoxysilan, 4-Aminobutyl-methyl-diethoxysilan, $(CH_3O)_3Si-C_3H_6-$
 $NH-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$,



3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan,

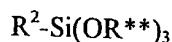


CH₂=C(CH₃)-COO-C₃H₆-Si(OCH₃)₃, CH₂=CH-COO-C₃H₆-Si(OC₂H₅)₃, 3-Cyanopropyl-trimethoxysilan, 3-Cyanopropyl-triethoxysilan, 3-Isocyanatopropyl-triethoxysilan, Ureidopropyl-trimethoxysilan, 3-Thiocyanatopropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan, 3-

10 Mercaptopropyl-triethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-methyl-dimethoxysilan, 4-Mercaptobutyl-trimethoxysilan, 6-Mercaptohexyl-trimethoxysilan, 3-Chloropropyl-trimethoxysilan und (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃-S₄-(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃.

Als Trialkoxysilan der allgemeinen Formel

15

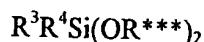


II

sind beispielsweise folgende Verbindungen geeignet:

20 Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, n-Butyltrimethoxysilan, i-Butyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Stearyltrimethoxysilan, Cyclohexyl-trimethoxysilan, Cyclohexenylethyl-triethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyl-tris(2-methoxy-ethoxy)silan, 25 Allyltrimethoxysilan, Allyltriethoxysilan, CF₃CH₂CH₂-Si(OCH₃)₃, CF₃CH₂CH₂-Si(OC₂H₅)₃, C₂F₅CH₂CH₂-Si(OCH₃)₃, C₄F₉CH₂CH₂-Si(OCH₃)₃, n-C₆F₁₃CH₂CH₂-Si(OC₂H₅)₃, n-C₈F₁₇CH₂CH₂-Si(OCH₃)₃ und n-C₁₀F₂₁CH₂CH₂-Si(OCH₃)₃.

Geeignete Dialkoxsilane der allgemeinen Formel

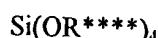


III

5 sind beispielsweise Dimethyldimethoxsilan, Dimethyldiethoxsilan, Diethyldimethoxsilan, Methyl-i-butyl-diethoxsilan, Cyclohexyl-methyl-dimethoxsilan, Diphenyldimethoxsilan, Diphenyldiethoxsilan, Methyl-phenyl-dimethoxsilan und $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$.

Als Tetraalkoxysilan der allgemeinen Formel

10



IV

sind beispielsweise folgende Verbindungen geeignet:

15 Tetramethoxsilan, Tetraethoxsilan, Tetra(n-propoxy)silan, Tetra(i-propoxy)silan und Tetra(n-butoxy)silan.

Im Gemisch der Silane I bis IV sind durchschnittlich pro Siliciumatom bevorzugt mindestens 2,4 Alkoxygruppen OR^* , OR^{**} , OR^{***} bzw. OR^{****} , besonders bevorzugt mindestens 2,5 Alkoxygruppen und ganz besonders bevorzugt mindestens 2,6 Alkoxygruppen enthalten. Hiermit kann gewährleistet werden, daß die entstehenden organopolysiloxanhaltigen Zusammensetzungen ausreichend wasserlöslich sind. In Abhängigkeit von den Substituenten A und R^1 bis R^4 können jedoch auch unterhalb des bevorzugten Mindestwertes von 2,4 ausreichend wasserlösliche Systeme erhalten werden. Hier kann der Fachmann auf seine Erfahrungen zurückgreifen und geeignete Systeme gegebenenfalls durch einfache Routineversuche auffinden.

Die wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung (Komponente I) kann aus den Monomeren der Formeln I bis IV durch Mischen der Silanzusammensetzung mit Wasser und Stehenlassen bei Raumtemperatur über mindestens 3 Stunden hergestellt werden. Hierbei sollten pro Mol der eingesetzten Alkoxsilane mindestens 0,5 Mol und bevorzugt mindestens 1 Mol Wasser verwendet werden. Man kann auch von vorneherein die gesamte Wassermenge, die im anwendungsfertigen Kaltendvergütungsmittel enthalten ist, zusetzen. Während der Reifezeit

findet eine Vorkondensation zu oligomeren Strukturen statt. Hierbei kann ohne weiteres die siliciumfreie Komponente II bereits zu Anfang zugesetzt werden.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform läßt man die Mischung der Silanzusammensetzung mit Wasser (und gegebenenfalls der Komponente II) mindestens 4 Stunden und besonders bevorzugt mindestens 6 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) stehen.

Bei höheren oder tieferen Temperaturen muß die Reifezeit entsprechend angepaßt werden. Hierbei kann man sich der Faustregel bedienen, daß eine Temperaturerhöhung um 10 °C in etwa 10 eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich bringt.

15 Die wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung kann aber auch hergestellt werden durch Versetzen der Silanzusammensetzung gemäß den allgemeinen Formeln I bis IV mit 0,5 bis 30 Molen Wasser pro Mol der eingesetzten Alkoxysilane und Entfernen des bei der Umsetzung entstandenen Alkohols durch Destillation. Geeignete Verfahren sowie einige der bei der Reaktion entstehenden oligomeren Strukturen sind in der DE-OS 44 43 824 und der DE-OS 44 43 825 offenbart, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

20 Die entstandene Zusammensetzung kann homogen oder kolloidal sein. Auch eine Emulsion kann erfundungsgemäß verwendet werden, sofern diese stabil ist. Die einzige Grundvoraussetzung, die erfüllt sein muß, ist die, daß während der Gebrauchsduer keine Ausfällungen entstehen.

25 Bevorzugt stehen die Alkoxysilane der Formeln II bis IV und die funktionellen Alkoxysilane der Formel I miteinander im Verhältnis $0 \leq M/Q \leq 12$, besonders bevorzugt im Verhältnis $0,02 \leq M/Q \leq 7$ und ganz besonders bevorzugt im Verhältnis $0,1 \leq M/Q \leq 4$.

30 Die siliciumfreie Komponente (Komponente II) wirkt als Synergist zur Erzielung besonders hoher Festigkeitswerte.

Das als Komponente II verwendete Wachs wird als wäßrige Dispersion eingesetzt. Grundsätzlich kann hierbei jedes in Wasser dispergierbare Wachs verwendet werden.

Natürliche Wachse und synthetische Wachse sind gleichermaßen geeignet. Als natürliche Wachse können sowohl rezente Wachse wie z. B. Bienenwachs, Carnaubawachs oder Candelillawachs als auch fossile Wachse wie z. B. Montanwachs oder dessen Derivate oder Petroleumwachse (sowohl Paraffinwachse als auch Mikrowachse) verwendet werden.

5

Geeignete synthetische Wachse sind z. B. Fischer-Tropsch-Wachse, Polyolefinwachse wie Polyethylenwachs, Polypropylenwachs, Polyisobutylenwachs, ferner Esterwachs (z. B. Stearinsäureester von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykol, 1,4-Butandiol oder Glycerintristearat), Amidwachse (z. B. N, N'-Distearoylethylendiamin), Polyethylenglykolwachs und Polypropylenglykolwachs.

10 Unpolare Wachse wie Petroleumwachse, Fischer-Tropsch-Wachse und Polyolefinwachse können zum Zweck besserer Dispergierbarkeit in oxidiertter Form eingesetzt werden. Derartige Wachsoxidate sind seit langem Stand der Technik.

15

Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Wachse verwendet werden.

Hinsichtlich genauerer Einzelheiten sei auf Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 28, pp. 103 - 163, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996, verwiesen.

20

Bevorzugt wird im Rahmen der Erfindung ein Polyethylenwachs (im folgenden als „Polyethylen“ bezeichnet) eingesetzt. Das verwendete Polyethylen hat im allgemeinen ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 400 bis 20000. Bevorzugt wird ein Polyethylen mit einem M_n im Bereich von 500 bis 15000 und besonders bevorzugt mit einem M_n im Bereich von 1000 bis 8000 eingesetzt. Das Polyethylen kann durch thermischen und ggf. radikalischen Abbau von höhermolekularem Polyethylen oder auch durch Polymerisation von Ethylen, entweder radikalisch oder mittels eines Übergangsmetallkatalysators, hergestellt werden.

25

30 Das Polyethylen kann in gewissem Ausmaß Verzweigungen besitzen, die auch im Falle von Kurzkettenverzweigung durch die Mitverwendung von olefinischen Comonomeren wie Propen, Buten-(1) oder Hexen-(1) hervorgerufen sein können.

Um eine Dispersion herzustellen, die für die Kaltendvergütung geeignet ist, geht man üblicherweise von anoxidiertem Polyethylen aus, welches ggf. zusätzlich verestert und/oder verseift wurde. Hiervon ist eine Vielzahl von Typen im Handel erhältlich.

5 Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, Copolymerivate einzusetzen, die aus mehr als 50 Mol-% Ethylen und weniger als 50 Mol-% eines polaren Monomeren aufgebaut sind, beispielsweise Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachse oder Copolymerivate aus Ethylen und Acrylsäure.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von dispergierfähigem Polyethylen besteht darin, 10 Polyethylen in der Schmelze mit einem ungesättigten polaren Monomeren zu pfropfen, beispielsweise mit Maleinsäureanhydrid. Hierzu ist im allgemeinen die Zugabe eines Radikalstarters sinnvoll.

15 Aus dem so modifizierten Polyethylen kann, ggf. nach weiterer Modifizierung, nach üblichen Methoden eine nichtionogene, anionogene oder kationogene Dispersion hergestellt werden, wobei normalerweise Tenside als Emulgatoren zugesetzt werden.

Der als Komponente II verwendete partielle Fettsäureester kann jeder Typ sein, der üblicherweise für die Kaltendvergütung eingesetzt wird. Als Beispiele seien Glycerinmonoacetat, 20 Glycerinmonostearat, Glycerindistearat sowie gemischte partielle Ester von Mannit mit Stearinsäure und Palmitinsäure genannt.

Geeignete als Komponente II verwendete Fettsäuren haben die Struktur R-COOH, wobei R ein Rest mit 10 bis 22 C-Atomen ist und geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein 25 kann. Als Beispiele seien Ölsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Laurylsäure genannt.

Als Komponente II geeignete Tenside können anionisch, kationisch oder nichtionisch sein. Als anionische Tenside finden beispielsweise Alkalialze oder Ammoniumsalze von Fettsäuren Verwendung, die mindestens ca. 10 C-Atome enthalten und gesättigt oder ungesättigt sein 30 können. Als Ammoniumsalze sind hierbei Morpholiniumsalze sowie Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalze besonders geeignet. Wegen der lebensmittelrechtlichen Unbedenklichkeit, der guten biologischen Abbaubarkeit sowie der guten anwendungstechnischen Eigenschaften wird insbesondere Kaliummoleat verwendet. Andere geeignete anionische Tenside

sind beispielsweise Alkalimetallsalze der Sulfatester von C₈- bis C₁₀-Fettalkoholen oder Alkalimetallsalze der Sulfonsäuren von aliphatischen C₁₂- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffen.

Als kationische Tenside können beispielsweise Verbindungen des Typs (RNH₃)⁺CH₃COO⁻ oder 5 (RNH₃)⁺Cl⁻ eingesetzt werden, wobei R ein Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 C-Atomen ist. Andere geeignete Ammoniumsalze sind beispielsweise Acetate oder Chloride von [RN(CH₃)₃]⁺ oder [R₂N(CH₃)₂]⁺, wobei R ebenfalls ein C₈- bis C₂₀-Alkyl- oder Aralkylrest ist.

Nichtionische Tenside sind beispielsweise Polyoxyethylenglycerinfettsäureester, 10 Alkylphenolethoxylate mit 5 bis 30, insbesondere mit 6 bis 12 Ethylenoxidgruppen, beispielsweise Octylphenoxy-polyethoxyethanol, Veresterungsprodukte von Fettsäuren, die 7 bis 22 C-Atome enthalten, mit Polyethylenglykol, z. B. von Stearinsäure oder Ölsäure mit PEG-40, Addukte von Ethylenoxid und C₈- bis C₂₀-Alkoholen oder Addukte von Ethylenoxid mit C₈- bis C₂₀-Alkylaminen.

15

Grundsätzlich kann auch jedes andere, hier nicht aufgeführte Tensid verwendet werden. Einschränkungen bestehen nur insofern, als das Tensid physiologisch möglichst unbedenklich sowie einigermaßen biologisch abbaubar sein sollte.

20

Selbstverständlich kann die Komponente II auch eine Mischung verschiedener Substanzen sein, etwa von Wachs und Tensid, Wachs, Fettsäure und Tensid, partiellem Fettsäureester und Fettsäure oder jede beliebige andere Kombination.

25

Das erfindungsgemäß verwendete Beschichtungsmittel ist ein verdünntes wäßriges System mit einem Trockensubstanzanteil von vorzugsweise 0,1 - 8 Gew.-%, besser von 0,1 - 6 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 - 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 - 3 Gew.-%. Das wäßrige System kann gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% organische Cosolventien enthalten, was jedoch 30 weniger bevorzugt ist. Das Gewichtsverhältnis der Trockensubstanzen der organopolysiloxanhaltigen Zusammensetzung (Komponente I) zur siliciumfreien Komponente II beträgt hierbei 0,05 : 1 bis 20 : 1, bevorzugt 0,05 : 1 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt 0,1 : 1 bis 2 : 1.

Darüber hinaus wird bevorzugt, daß die organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung im gebrauchsfertigen Beschichtungsmittel als Trockensubstanz maximal zu 5 Gew.-%, besser maximal zu 3 Gew.-%, bevorzugt zu 0,03 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,05 bis 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,1 bis weniger als 1 Gew.-% enthalten ist. Hohe Mengen an Komponente I führen nicht nur zu keiner weiteren Verbesserung der erzielten Wirkung, sondern oftmals auch zu einer Verschlechterung. Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß die Komponente I nur über die Wechselwirkung mit der Glasoberfläche und der Komponente II ihre Wirkung entfaltet. Darüber hinausgehende Mengen an der Komponente I führen nur zur Bildung von dreidimensional vernetztem Polysiloxan, was nicht nur überflüssig, sondern unter Umständen auch nachteilig ist. Beispielsweise kann der Effekt der Festigkeitssteigerung ausbleiben oder es ist zumindest ein Curing nötig; bei zu hoher Konzentration an Silan kann die Glasoberfläche zudem eine leichte Trübung aufweisen; außerdem ist die Etikettenhaftung verschlechtert. Für die übliche Praxis sind Konzentrationen von maximal 0,8 Gew.-% an Komponente I meist vollkommen ausreichend.

15

Unter der Trockensubstanz der wasserbasierenden, polysiloxanhaltigen Zusammensetzung wird definitionsgemäß der nach Lagerung einer definierten Menge (ca. 1 g) in einer Einwegschale für 1 h bei 125 °C im Trockenschrank verbleibende, feste Anteil verstanden. Zur gravimetrischen Analyse wird die Einwegschale nach Beendigung des Trockenvorganges 20 Minuten in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und auf einer Analysenwaage auf 1 mg genau zurückgewogen.

Die wässrige Zusammensetzung, die die Komponenten I und II enthält, kann wahlweise gleich in gebrauchsfertiger Konzentration hergestellt werden oder auch zunächst als Konzentrat, das dann vor der Verwendung mit Wasser verdünnt wird.

Eine Ausgestaltungsform dieser Erfindung besteht darin, daß auf die Schicht des Kaltendvergütungsmittels, das die Komponenten I und II enthält, eine weitere Schicht eines bekannten Kaltendvergütungsmittels aufgetragen wird, das eine oder mehrere der Komponenten II a) bis II d), ein Polyurethan, ein Polyacrylat, ein Epoxidharz oder deren Vorstufen enthält. Auf diese Weise können besonders hohe Festigkeitswerte sowie besonders hohe Waschlauingenbeständigkeit erhalten werden.

Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn auf die Schicht des Kaltendvergütungsmittels, das die Komponenten I und II enthält, eine weitere Schicht der gleichen Art aufgetragen wird. Man erhält damit einen gleichmäßigeren Schichtauftrag sowie niedrigere Standardabweichungen der Festigkeitswerte.

5

Die Schicht bzw. die Schichten des Kaltendvergütungsmittels werden auf die Oberflächen der Hohlglasbehälter in herkömmlicher Weise aufgebracht, wie Sprühen, Tauchen oder Aufrollen. Die Auftragung des Kaltendvergütungsmittels erfolgt im Temperaturbereich der Glasoberflächen von etwa 30 bis 150 °C, bevorzugt von etwa 70 bis 110 °C und besonders bevorzugt von 80 bis 10 100 °C. In diesem niedrigen Temperaturbereich wird die Erzeugung innerer Spannungen durch die mit dem Besprühen verbundene Abkühlung minimiert. Beim Auftrag von zwei oder mehr Schichten hintereinander sollte die vorher aufgetragene Schicht getrocknet sein, was bei der Verfahrenstemperatur in der Regel etwa eine bis mehrere Sekunden benötigt. Längere Wartezeiten sind unnötig.

15

Grundsätzlich ist es ein wesentlicher verfahrenstechnischer Vorteil, daß die aufgetragene Schicht, die die Komponenten I und II enthält, keinem Curingsschritt unterworfen zu werden braucht, da dies in den Prozeßablauf eingreifen und hohe Investitionskosten verursachen würde. 20 Darüber hinaus sind die behandelten Hohlglasbehälter sofort nach der Behandlung gegen mechanische Beschädigung geschützt, so daß sie unmittelbar weitertransportiert werden können, ohne durch Stoß oder Drängeldruck in Mitleidenschaft gezogen zu werden.

25 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielten Vorteile sind direkt mit der Morphologie der Schicht verknüpft, die vom Kaltendvergütungsmittel herrührt. Mit Hilfe analytischer Methoden läßt sich über die Schichtdicke hinweg ein Verteilungsprofil der verschiedenen Elemente (d. h. Si, C, O und ggf. N) bestimmen, das typisch für das Verfahren ist. Die erfindungsgemäß erhaltenen Hohlglasbehälter unterscheiden sich somit in diesem Punkt 30 strukturell von den Hohlglasbehältern des Standes der Technik.

Die Erfindung soll im folgenden anhand von Beispielen erläutert werden.

Beispiel 1:

1,5 Gew.-Teile einer Polyethylendispersion der Handelsbezeichnung TECOL OG 25 der Fa. Trüb Chemie, Ramsen, Schweiz (Feststoffgehalt 25 %; anionisches Emulgatorsystem) wird mit 5 98 Gew.-Teilen Wasser versetzt. Anschließend werden 0,5 Gew.-Teile 3-Aminopropyltriethoxysilan eingemischt, worauf man 6 Stunden bei Raumtemperatur stehen läßt. Die Mischung ist nun einsatzbereit.

Beispiel 2:

10

Zu einer vorgelegten Mischung von 265,2 g 3-Aminopropyltriethoxysilan (1,2 mol), 88,8 g Propylmethyldimethoxysilan (0,6 mol) und 98,4 g Propyltrimethoxysilan (0,6 mol) werden innerhalb von 10 Minuten 86,4 g Wasser zudosiert. Dabei steigt die Temperatur von 25 °C auf 15 50 °C. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 60 °C gerührt; danach werden 136 g des entstandenen Hydrolysealkohols bei 250 mbar und 45 °C abdestilliert. Anschließend wird eine Mischung aus 274 g Wasser und 72,3 g 84 gew.-%iger wässriger Ameisensäure innerhalb von 15 Minuten zudosiert; hierbei steigt die Temperatur von 45 °C auf 55 °C. Dann wird innerhalb von ca. 4 Stunden ein Ethanol/Methanol/Wasser-Gemisch abdestilliert (200 - 133 mbar; 50 °C) und 20 gleichzeitig durch Wasser ersetzt, so daß die Konzentration der Lösung konstant bleibt. Wenn die Kopftemperatur ca. 50 °C beträgt und das Kopfprodukt nur noch Wasser enthält, wird die Destillation beendet; das Produkt wird dann mit Wasser auf ein Gewicht von 2262 g eingestellt.

25 Zur Herstellung eines Kaltendvergütungsmittels werden 2,5 Gew.-Teile der erhaltenen Lösung, 1,5 Gew.-Teile einer Polyethylendispersion der Handelsbezeichnung TECOL OG 25 der Fa. Trüb Chemie, Ramsen, Schweiz und 96 Gew.-Teile Wasser gemischt. Die erhaltene Mischung kann unmittelbar eingesetzt werden.

30 Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Oberflächenversiegelung von Hohlkörpern beispielhaft erläutert. Hierbei werden folgende Abkürzungen verwendet:

HV= Heißendvergütung gemäß dem Stand der Technik mit Titanetetrachlorid

KV= Kaltendvergütung gemäß dem Stand der Technik mit einer Mischung aus 1,5 Gew.-Teilen TECOL OG 25 der Fa. Trüb Chemie, Ramsen, Schweiz und 98,5 Gew.-Teilen Wasser, sofern nicht anders angegeben.

5 MKV=Modifizierte Kaltendvergütung gemäß der Erfindung

Das Vergütungsmittel wird in allen Fällen über eine Sprühbrücke appliziert.

10 Beispiel 3:

Dieses Beispiel erläutert die Behandlung einer 0,33 ltr Standard III-Bierflasche sowohl mit als auch ohne Heißendvergütung mit der silanmodifizierten PolyethylenDispersion des Beispiels 1 bei 80 °C.

15

Für die Versuchsreihen werden jeweils die Innendruckfestigkeiten einer Formennummer am Kühlofenaustrag, am Packer, nach 1, 5 und 10 Minuten Liniensimulator (naß) ermittelt und mit den Innendruckfestigkeiten der standardvergüteten Flasche verglichen. Die Tabelle 1 zeigt die ermittelten Innendruckfestigkeiten mit dazugehörigen Standardabweichungen.

20

Zum Vergleich hierzu werden Flaschen mit Heißendvergütung mit einer silanmodifizierten PolyethylenDispersion der gleichen Zusammensetzung wie der des Beispiels 1, jedoch ohne Reifezeit behandelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 unter der Spalte HV/MKVoR 25 aufgeführt.

Der Liniensimulator dient der Simulation des Festigkeitsverhaltens im Linientransport sowohl in der Hütte als auch während der Abfüllung. Hierbei werden Einwirkungen auf die Flasche während ihres Gebrauchs durch Reibung, Schlag, Druck und Feuchtigkeit simuliert. Eine Minute Liniensimulator entspricht in etwa dem Lebenszyklus einer Einwegflasche vom Herstellungsprozeß bis zum Endverbraucher. 10 Minuten Liniensimulator entsprechen etwa 10 bis 12 Umläufen bei Mehrwegflaschen.

Tabelle 1

Kühlofen	HV/KV	HV/MKV	HV/MKVoR	MKV
Mittelwert [bar]	34,78	33,86	34,16	36,48
Standardabweichung [bar]	6,08	4,88	5,02	4,75
Packer	HV/KV	HV/MKV	HV/MKVoR	MKV
Mittelwert [bar]	35,64	32,86	33,13	35,01
Standardabweichung [bar]	7,83	9,77	9,10	5,54
1 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV	HV/MKVoR	MKV
Mittelwert [bar]	16,01	21,10	16,23	16,30
Standardabweichung [bar]	2,02	5,33	1,95	1,90
5 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV	HV/MKVoR	MKV
Mittelwert [bar]	12,50	18,40	12,20	12,21
Standardabweichung [bar]	0,85	2,57	0,93	1,34
10 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV	HV/MKVoR	MKV
Mittelwert [bar]	10,62	14,22	10,57	10,70
Standardabweichung [bar]	0,75	1,48	0,79	0,80

HV: Heißendvergütung

KV: Kaltendvergütung

5 MKV: Modifizierte Kaltendvergütung

MKVoR: Modifizierte Kaltendvergütung ohne Reifezeit

Die Ergebnisse hier als auch bei den nachfolgenden Beispielen zeigen, daß beim
10 erfindungsgemäßen Verfahren zur Oberflächenversiegelung (MKV) auf eine Heißendvergütung verzichtet werden kann; die resultierende Innendruckfestigkeit liegt dann auf dem gleichen Niveau wie bei der aus dem Stand der Technik bekannten und üblichen Kombination aus Heißendvergütung und Kaltendvergütung (HV/KV). Der Wegfall der Heißendvergütung bringt Vorteile im Hinblick auf Kosten, Ökologie und Produktionsfreiraum. Bei hohen Anforderungen
15 an die Innendruckfestigkeit auch bei längerem Gebrauch ist jedoch die Kombination aus Heißendvergütung und erfindungsgemäßer Oberflächenversiegelung (HV/MKV) dem Stand der Technik dort weit überlegen.

Beispiel 4:

Dieses Beispiel erläutert die Behandlung von 0,5 ltr NRW-Bierflaschen sowohl mit als auch ohne Heißendvergütung mit der silanmodifizierten Polyethylendispersion des Beispiels 1 bei 85 °C. Es 5 wird genau wie im Beispiel 3 vorgegangen. Die Tabelle 2 zeigt die ermittelten Innendruckfestigkeiten mit den dazugehörigen Standardabweichungen. Zum Vergleich hierzu werden Flaschen ohne Heißendvergütung mit einer silanmodifizierten Polyethylendispersion der gleichen Zusammensetzung wie der des Beispiels 1, jedoch ohne Reifezeit behandelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 unter der Spalte MKVoR aufgeführt.

10

Tabelle 2

Kühlofen	HV/KV	HV/MKV	MKV	MKV _R
Mittelwert [bar]	44,61	45,25	45,53	44,16
Standardabweichung [bar]	7,77	6,95	7,19	7,21
Packer	HV/KV	HV/MKV	MKV	MKV _R
Mittelwert [bar]	39,17	45,16	40,70	39,78
Standardabweichung [bar]	7,08	8,03	6,88	7,01
1 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV	MKV	MKV _R
Mittelwert [bar]	22,84	36,87	35,58	23,84
Standardabweichung [bar]	1,94	8,15	8,96	2,11
5 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV	MKV	MKV _R
Mittelwert [bar]	20,39	29,60	26,36	19,27
Standardabweichung [bar]	2,89	4,75	2,42	2,61
10 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV	MKV	MKV _R
Mittelwert [bar]	18,86	29,30	24,37	17,86
Standardabweichung [bar]	1,38	4,22	2,81	1,13

HV: Heißendvergütung

15 KV: Kaltendvergütung

MKV: Modifizierte Kaltendvergütung

MKVoR: Modifizierte Kaltendvergütung ohne Reifezeit

Beispiel 5:

Dieses Beispiel erläutert die Behandlung einer 0,7 ltr Sektflasche sowohl mit als auch ohne Heißendvergütung mit einer silanmodifizierten Polyethylendispersion, die entsprechend Beispiel 5 1 hergestellt wurde und die 2 Gew.-% Polyethylendispersion und 0,5 Gew.-% 3-Aminopropyltriethoxysilan enthält, bei 91 °C. Es wird ansonsten genau wie im Beispiel 3 vorgegangen. Die Tabelle 3 zeigt die ermittelten Innendruckfestigkeiten mit den dazugehörigen Standardabweichungen.

10

Tabelle 3

Kühlofen	HV/KV	HV/MKV	MKV
Mittelwert [bar]	41,34	41,97	41,24
Standardabweichung [bar]	2,95	0,16	2,09
Packer	HV/KV	HV/MKV	MKV
Mittelwert [bar]	40,16	41,23	39,32
Standardabweichung [bar]	5,15	2,89	5,72
1 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV	MKV
Mittelwert [bar]	33,72	39,08	30,37
Standardabweichung [bar]	6,30	3,82	5,73
5 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV	MKV
Mittelwert [bar]	26,67	38,33	21,05
Standardabweichung [bar]	3,44	4,78	2,35
10 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV	MKV
Mittelwert [bar]	20,06	31,36	19,63
Standardabweichung [bar]	3,25	4,48	1,80

HV: Heißendvergütung

15 KV: Kaltendvergütung; 2 Gew.-%

MKV: Modifizierte Kaltendvergütung

Beispiel 6:

Dieses Beispiel erläutert die Behandlung einer heißendvergüteten 1 ltr Softdrinkflasche mit der gleichen silanmodifizierten Polyethylendispersion, die auch im Beispiel 5 verwendet wird, bei 80 °C. Es wird ansonsten genau wie im Beispiel 3 vorgegangen und mit den Innendruckfestigkeiten von standardvergüteten Flaschen mit unterschiedlichen, handelsüblichen Kaltendvergütungsmitteln verglichen. Die Tabelle 4 zeigt die ermittelten Innendruckfestigkeiten mit den dazugehörigen Standardabweichungen.

10

Tabelle 4

Kühlofen	HV/KV1	HV/KV2	HV/MKV
Mittelwert [bar]	21,21	24,17	20,74
Standardabweichung [bar]	6,36	5,52	5,36
Packer	HV/KV1	HV/KV2	HV/MKV
Mittelwert [bar]	20,09	20,14	20,62
Standardabweichung [bar]	4,27	5,61	4,81
1 min Liniensimulator	HV/KV1	HV/KV2	HV/MKV
Mittelwert [bar]	17,84	17,73	18,82
Standardabweichung [bar]	3,76	4,11	3,41
5 min Liniensimulator	HV/KV1	HV/KV2	HV/MKV
Mittelwert [bar]	12,47	11,44	16,08
Standardabweichung [bar]	1,64	1,05	2,06
10 min Liniensimulator	HV/KV1	HV/KV2	HV/MKV
Mittelwert [bar]	11,02	10,24	15,09
Standardabweichung [bar]	1,24	0,69	1,72

HV: Heißendvergütung

15 KV1: TEGOGLAS® RP 40 (Goldschmidt AG); 2 Gew.-%

KV2: TEGOGLAS® RP 40 C (Goldschmidt AG); 2 Gew.-%

MKV: Modifizierte Kaltendvergütung

Beispiel 7:

Wie im Beispiel 4 werden 0,5 ltr NRW-Bierflaschen sowohl mit als auch ohne Heißendvergütung mit der silanmodifizierten Polyethylendispersion des Beispiels 1 behandelt.

5 Für die Versuchsreihen werden jeweils die Naß- und Trockendurchkratzenschaften einer Formennummer am Kühlofenastrag ermittelt und mit den entsprechenden Werten der standardvergüteten Flasche verglichen. Die ermittelten Kratzfestigkeitswerte sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

10

Tabelle 5

	HV/KV	HV/MKV	MKV
Durchkratzbeständigkeit [lbs] naß	50	65	55
Durchkratzbeständigkeit [lbs] trocken	60	75	70
Gleitwinkel [°]	9,9	9,6	9,4

HV: Heißendvergütung

KV: Kaltendvergütung

15 MKV: Modifizierte Kaltendvergütung

Beispiel 8 a:

1,5 Gew.-Teile einer Esterwachsdispersion der Handelsbezeichnung TEGOGLAS® R 200

20 (Goldschmidt AG; 21,5 Gew.-% Feststoffanteil) wird mit 98 Gew.-Teilen Wasser versetzt. Anschließend werden 0,5 Gew.-Teile 3-Aminopropyltriethoxysilan eingemischt, worauf man 6 Stunden bei Raumtemperatur stehen läßt. Die Mischung ist nun einsatzbereit.

Beispiel 8 b:

25

2 Gew.-Teile eines Tensids der Handelsbezeichnung TEGOGLAS® T 5 (Goldschmidt AG; 20 Gew.-% Feststoffanteil) wird mit 97,5 Gew.-Teilen Wasser versetzt. Anschließend werden 0,5 Gew.-Teile 3-Aminopropyltriethoxysilan eingemischt, worauf man 6 Stunden bei Raumtemperatur stehen läßt. Die Mischung ist nun einsatzbereit.

Beispiel 8 c:

0,5 ltr NRW-Bierflaschen ohne Heißendvergütung werden zum Teil mit dem Kaltendbeschichtungsmittel aus Beispiel 1, zum Teil mit dem Kaltendbeschichtungsmittel aus 5 Beispiel 8 a und zum Teil mit dem Kaltendbeschichtungsmittel aus Beispiel 8 b behandelt, wobei wie im Beispiel 4 vorgegangen wird. Anschließend wird die Etikettierung hinsichtlich Haftung und Ablösung für Kasein- und Dextrinleime untersucht. Die Tabelle 6 stellt die Ergebnisse dar und zeigt, daß die silanmodifizierten Kaltendbeschichtungsmittel keinen negativen Einfluß auf die Etikettierbarkeit haben.

10

Tabelle 6:

Haftung	Polyethylen/ Silan	Esterwachs/ Silan	Tensid/ Silan
trocken	Faserriß ^{a)} Haftung gut	Faserriß ^{a)} Haftung gut	Faserriß ^{a)} Haftung gut
naß (H₂O, 20 °C)	> 60 Minuten Haftung gut ^{b)}	> 60 Minuten Haftung gut ^{b)}	> 60 Minuten Haftung gut ^{b)}
naß (2 % NaOH, 80 °C)	bis 2 Minuten Haftung gut ^{c)}	bis 5 Minuten Haftung gut ^{c)}	bis 4 Minuten Haftung gut ^{c)}

- a) beim Versuch des Abziehens
- b) bis zum Ende der Meßzeit (60 Minuten) keine Ablöseerscheinungen
- c) danach löst sich das Etikett und schwimmt auf

15

Die gleichen Ergebnisse werden auch mit zusätzlich heißendvergüteten Flaschen gleicher Sorte sowie mit 1 ltr Softdrink-Flaschen und 0,33 ltr Standard III-Bierflaschen (jeweils mit und ohne Heißendvergütung) erhalten.

20 Beispiel 9:

Dieses Beispiel erläutert die Behandlung einer heißendvergüteten 0,33 ltr Einweg-Bierflasche mit der silanmodifizierten Polyethylendispersion des Beispiels 2 bei 80 °C. Es wird genau wie im Beispiel 3 vorgegangen. Die Tabelle 7 zeigt die ermittelten Innendruckfestigkeiten mit 25 dazugehörigen Standardabweichungen.

Tabelle 7:

Kühlofen	HV/KV	HV/MKV
Mittelwert [bar]	42,73	39,66
Standardabweichung [bar]	7,82	4,51
Packer	HV/KV	HV/MKV
Mittelwert [bar]	39,62	38,67
Standardabweichung [bar]	5,67	6,96
1 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV
Mittelwert [bar]	19,65	28,84
Standardabweichung [bar]	2,80	4,95
5 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV
Mittelwert [bar]	14,58	22,13
Standardabweichung [bar]	1,65	2,37

HV: Heißendvergütung

KV: Kaltendvergütung

MKV: Modifizierte Kaltendvergütung

Beispiel 10:

10 1580 g Wasser (87,8 mol) werden in einem beheizbaren Rührreaktor (Innenthermometer, Dosievorrichtung über Tauchrohr, Destilliervorrichtung, Anschluß an Vakuumpumpe) vorgelegt und langsam 540 g 3-Aminopropyltriethoxsilan (2,4 mol) zudosiert, so daß die Temperatur 50 °C nicht überschreitet. Diese Reaktion ist schwach exotherm. Danach thermostatisiert man auf 50 °C und röhrt noch weitere 6 Stunden. Nach dieser Zeit ist das Silan 15 vollständig zum entsprechenden Silanol hydrolysiert und in der gebildeten EtOH/H₂O-Mischung gelöst. Danach wird der Hydrolysealkohol bei einem Druck von 100 - 70 mbar und einer Sumpftemperatur von max. 50 °C abdestilliert.

Wenn die Kopftemperatur ca. 48 °C beträgt und das Kopfprodukt nur noch H₂O enthält, wird die Destillation beendet und das Produkt durch Zugabe von H₂O auf ein Gewicht von 1980 g eingestellt.

20

Zur Herstellung eines Kaltendvergütungsmittels werden 1,25 Gew.-Teile der erhaltenen Lösung, 1,5 Gew.-Teile einer Polyethylendispersion der Handelsbezeichnung TECOL OG 25 der Fa. Trüb Chemie, Ramsen, Schweiz und 97,25 Gew.-Teile Wasser gemischt. Die erhaltene Mischung kann unmittelbar eingesetzt werden.

5 Wie im Beispiel 4 werden heißendvergütete 0,5 ltr NRW-Bierflaschen mit dieser Mischung behandelt. Die Tabelle 8 zeigt die ermittelten Innendruckfestigkeiten mit den dazugehörigen Standardabweichungen.

Tabelle 8

Kühlofen	HV/KV	HV/MKV
Mittelwert [bar]	47,55	51,39
Standardabweichung [bar]	10,14	8,60
1 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV
Mittelwert [bar]	25,10	27,67
Standardabweichung [bar]	2,92	2,74
5 min Liniensimulator	HV/KV	HV/MKV
Mittelwert [bar]	21,66	25,22
Standardabweichung [bar]	2,25	2,42

10

HV: Heißendvergütung

KV: Kaltendvergütung

MKV: Modifizierte Kaltendvergütung

15 Beispiel 11:

304,3 g 3-Aminopropyltriethoxsilan (1,376 mol) werden zusammen mit 101,1 g

Methyltriethoxsilan (0,568 mol) in einem heizbaren Rührreaktor (Innenthermometer,

Dosiervorrichtung über Tauchrohr, Destillervorrichtung, Anschluß an Vakumpumpe)

20 vorgelegt. Anschließend werden 608,5 g H₂O (33,8 mol), davon die ersten 50 g sehr langsam (exotherme Hydrolyse), eindosiert, so daß eine Temperatur von 50 - 55 °C erreicht wird. Zum

Ende der Hydrolysereaktion sinkt die Temperatur; durch Einstellen der Heizung ist möglichst rasch wieder auf 55 °C zu thermostatisieren. Es wird noch 2 Stunden gerührt und danach das

entstandene EtOH bei einem Vakuum von 135 mbar abdestilliert. Dabei darf eine

Sumpftemperatur von 75 °C nicht überschritten werden. Nach Abnahme von ca. 50 g Destillat ergänzt man mit 50 g H₂O. Bei 100 g Abnahme wird eine Destillatsprobe genommen und GC-analytisch untersucht. Aus der GC-Verteilung von H₂O und EtOH sowie aus dem abgenommenen Volumen wird die zu ergänzende Menge an H₂O bestimmt. Nach jeder weiteren 5 Abnahme von 100 g Destillat wird eine Probenanalyse vorgenommen, das fehlende Volumen mit H₂O ergänzt und die abdestillierte Menge an EtOH bestimmt. Das Ende der Destillation bei 75 °C Sumpftemperatur ist zugleich das Ende der Reaktion [Abnahmemengen: ca. 265 g EtOH (5,8 mol) sowie ca. 95 g H₂O (5,3 mol); zur Ergänzung benötigtes H₂O: ca. 350 g (19,4 mol)]. Der verbliebene Sumpf wird durch weitere Zugabe von H₂O auf die ursprünglich vor der Destillation 10 vorhandene Masse eingestellt.

Aus dieser Lösung werden zusammen mit Polyethylen anspruchsgemäße Kaltendvergütungsmittel hergestellt. Bei der Beschichtung von Flaschen werden damit die gleichen vorteilhaften Wirkungen wie in den vorherigen Beispielen erzielt.

15

Beispiel 12:

708 g 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (3,0 mol) werden in einem beheizbaren Rührreaktor (Innenthermometer, Dosievorrichtung über Tauchrohr, Destilliervorrichtung, Anschluß an 20 Vakuumpumpe) vorgelegt. 162 g H₂O (9,0 mol; 3,0 mol/mol 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan) und 3,5 g HCOOH (85%ig) werden gemischt und innerhalb von 20 min zugegeben. Dabei steigt die Temperatur von 20 °C auf 35 °C an. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 60 °C gerührt. Danach wird der Hydrolysealkohol bei einem Druck von 300 - 133 mbar und einer Sumpftemperatur von 40 - 50 °C abdestilliert und 25 durch H₂O [(ca. 500 g (27,8 mol))] ersetzt.

Wenn die Kopftemperatur ca. 50 °C beträgt und das Kopfprodukt nur noch H₂O enthält, wird die Destillation beendet und das Produkt mit H₂O [ca. 825 g (45,8 mol)] auf ein Gewicht von 1770 g eingestellt.

Aus dieser Lösung werden zusammen mit Polyethylen anspruchsgemäße 30 Kaltendvergütungsmittel hergestellt. Bei der Beschichtung von Flaschen werden damit die gleichen vorteilhaften Wirkungen wie in den vorherigen Beispielen erzielt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung oberflächenversiegelter Hohlglasbehälter, wobei im Herstellungsprozeß im Bereich des Austritts des Kühlofens, der einer Maschine zur Herstellung von Hohlglasbehältern nachgeordnet ist, eine Beschichtung der Hohlglasbehälter mittels eines wasserbasierenden Kaltendvergütungsmittels erfolgt, dadurch gekennzeichnet,
 daß das Kaltendvergütungsmittel folgende Komponenten enthält:

10 I. Eine wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung, hergestellt aus
 a) Q Molen eine funktionelle Gruppe tragender Alkoxy silane der allgemeinen Formel

$$A-Si(R^1)_y(OR^*)_{3-y} \quad I$$

 und
 b) M Molen Alkoxy silane, ausgewählt aus
 a) Trialkoxysilanen der allgemeinen Formel

$$R^2-Si(OR^{**})_3 \quad II$$

 und/oder
 b) Dialkoxy silanen der allgemeinen Formel

$$R^3R^4Si(OR^{***})_2 \quad III$$

 und/oder
 c) Tetraalkoxy silanen der allgemeinen Formel

$$Si(OR^{****})_4, \quad IV$$

wobei A einen Substituenten bedeutet, der mindestens eine direkt oder über einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit Silicium verbundene Amino-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Amido-, Epoxy-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Cyano-, Isocyanato-, Ureido-, Thiocyanato-, Mercapto-, Sulfan- oder Halogengruppe besitzt,
 R¹ = Methyl, Ethyl oder A (wie vorstehend definiert),
 y = 0 oder 1,

30 R*, R**, R*** und R**** sind unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine entsprechende Alkylgruppe, die mit einem Alkyl[(poly)ethylenglykol]-Rest substituiert ist,

R², R³ und R⁴ sind unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder aromatische Gruppe mit jeweils maximal 18 C-Atomen oder eine

derartige Gruppe, die teil- oder perfluoriert und/oder mit Alkyloxy- und/oder mit Aryloxygruppen substituiert ist,

im molaren Verhältnis $0 \leq M/Q \leq 20$,

5

II. Eine siliciumfreie Komponente, ausgewählt aus

- a) einem Wachs und/oder
- b) einem partiellen Fettsäureester und/oder
- c) einer Fettsäure und/oder
- 10 d) einem Tensid;

10

weiterhin gekennzeichnet dadurch,

daß das wasserbasierende Kaltendvergütungsmittel einen Trockensubstanzanteil von 0,1 bis
15 10 Gew.-% besitzt, wobei, bezogen auf Trockensubstanzen, das Gewichtsverhältnis der
organopolysiloxanhaltigen Zusammensetzung (Komponente I) zur siliciumfreien
Komponente II 0,05 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1,

20 dadurch gekennzeichnet,

daß im Gemisch der Silane I bis IV durchschnittlich mindestens 2,4 Alkoxygruppen OR^* ,
 OR^{**} , OR^{***} bzw. OR^{****} pro Siliciumatom enthalten sind.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

25 dadurch gekennzeichnet,

daß die wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung hergestellt wird
durch Mischen der Silanzusammensetzung gemäß den allgemeinen Formeln I bis IV mit
Wasser und Stehenlassen bei Raumtemperatur über mindestens 3 Stunden.

30 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß die wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung hergestellt wird
durch Versetzen der Silanzusammensetzung gemäß den allgemeinen Formeln I bis IV mit

0,5 bis 30 Molen Wasser pro Mol der eingesetzten Alkoxysilane und Entfernen des bei der Umsetzung entstandenen Alkohols durch Destillation.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Alkoxysilane der Formeln II bis IV und die funktionellen Alkoxysilane der Formel I
miteinander im Verhältnis $0 \leq M/Q \leq 12$ stehen.
10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Alkoxysilane der Formeln II bis IV und die funktionellen Alkoxysilane der Formel I
miteinander im Verhältnis $0,02 \leq M/Q \leq 7$ stehen.
15. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Alkoxysilane der Formeln II bis IV und die funktionellen Alkoxysilane der Formel I
miteinander im Verhältnis $0,1 \leq M/Q \leq 4$ stehen.
20. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Oberflächen der frisch hergestellten Hohlglasbehälter mit einer Heißendvergütung
versehen sind.
25. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Wachs als wäßrige Dispersion eingesetzt wird.
30. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das verwendete Beschichtungsmittel bis zu 10 Gew.-% organische Cosolventien enthält.
11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß das verwendete Beschichtungsmittel ein wäßriges System mit einem Trockensubstanzanteil von 0,1 bis 8 Gew.-% ist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß der Trockensubstanzanteil 0,2 bis 5 Gew.-% beträgt.
13. Verfahren gemäß Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß der Trockensubstanzanteil 0,5 bis 3 Gew.-% beträgt.
14. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß, bezogen auf Trockensubstanzen, das Gewichtsverhältnis der organopolysiloxanhaltigen
15 Zusammensetzung I zur siliciumfreien Komponente II 0,05 : 1 bis 5 : 1 beträgt.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Gewichtsverhältnis 0,1 : 1 bis 2 : 1 beträgt.
20
16. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung im Beschichtungsmittel zu maximal 5
25 Gew.-% enthalten ist.
17. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung im Beschichtungsmittel zu 0,03 bis 2
Gew.-% enthalten ist.
30
18. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß die organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung im Beschichtungsmittel zu 0,05 bis 1 Gew.-% enthalten ist.

19. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß die organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung im Beschichtungsmittel zu 0,1 bis weniger als 1 Gew.-% enthalten ist.
20. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß zusätzlich eine weitere Schicht eines bekannten Kaltendvergütungsmittels aufgetragen wird.
21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß zusätzlich eine weitere Schicht der gleichen Art aufgetragen wird.
22. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß die Temperatur der Glasoberfläche beim Auftragen des Kaltendvergütungsmittels im Bereich von 30 bis 150 °C liegt.
23. Verfahren gemäß Anspruch 22,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß die Temperatur der Glasoberfläche im Bereich von 70 bis 110 °C liegt.
24. Hohlglasbehälter, hergestellt gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ~~onal~~ Application No
PCT/EP 98/01841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03C17/30 C03C17/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 022 (C-148), 28 January 1983 & JP 57 179053 A (ASAHI BIIRU KK), 4 November 1982, see abstract ---	1-19, 22-24
X	WO 95 00259 A (ATOCHEN NORTH AMERICA ELF) 5 January 1995 see page 5, paragraph 2 - page 8, paragraph 1 see page 14, last paragraph - page 15, paragraph 1 see page 17, paragraph 1 - page 18, paragraph 1 ---	1-19, 22-24
X	GB 2 021 124 A (GLASS CONTAINERS CORP) 28 November 1979 see the whole document --- -/-	1-19, 22-24

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 July 1998	22/07/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 98/01841

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 130 677 A (HUNTSBERGER JAMES R) 19 December 1978 cited in the application see the whole document ----	1-19, 22-24
X	US 3 873 352 A (KITAJ WALTER) 25 March 1975 cited in the application see the whole document ----	1-19, 22-24
P, X	WO 97 47563 A (BOUMERA JEAN MARC ; BOURREL MAURICE (FR); CHABAGNO JEAN MICHEL (FR)) 18 December 1997 see page 1, line 40 - page 4, line 20 ----	1-19, 22-24
A	EP 0 437 902 A (TORAY INDUSTRIES) 24 July 1991 see abstract ----	20, 21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9500259	A 05-01-1995	AU 687082 B		19-02-1998
		AU 7249394 A		17-01-1995
		CA 2142904 A		05-01-1995
		CN 1113075 A		06-12-1995
		CZ 9500459 A		13-12-1995
		EP 0655953 A		07-06-1995
		HU 72234 A, B		29-04-1996
		JP 8500771 T		30-01-1996
		LV 10933 A		20-12-1995
		LV 10933 B		20-08-1996
		NO 950623 A		20-04-1995
		PL 307564 A		29-05-1995
		SK 75694 A		11-07-1995
		US 5567235 A		22-10-1996
GB 2021124	A 28-11-1979	US 4224365 A		23-09-1980
		CA 1137686 A		14-12-1982
		US 4250068 A		10-02-1981
US 4130677	A 19-12-1978	NONE		
US 3873352	A 25-03-1975	NONE		
WO 9747563	A 18-12-1997	AU 3179697 A		07-01-1998
EP 0437902	A 24-07-1991	AU 631392 B		26-11-1992
		AU 4794590 A		18-07-1991
		DE 69021356 D		07-09-1995
		DE 69021356 T		21-03-1996
		US 5134021 A		28-07-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/01841

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C03C17/30 C03C17/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ³	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 022 (C-148), 28.Januar 1983 & JP 57 179053 A (ASAHI BIIRU KK), 4.November 1982, siehe Zusammenfassung ---	1-19, 22-24
X	WO 95 00259 A (ATOCHEN NORTH AMERICA ELF) 5.Januar 1995 siehe Seite 5, Absatz 2 - Seite 8, Absatz 1 siehe Seite 14, letzter Absatz - Seite 15, Absatz 1 siehe Seite 17, Absatz 1 - Seite 18, Absatz 1 ---	1-19, 22-24
X	GB 2 021 124 A (GLASS CONTAINERS CORP) 28.November 1979 siehe das ganze Dokument ---	1-19, 22-24

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10.Juli 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bommel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01841

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 130 677 A (HUNTSBERGER JAMES R) 19.Dezember 1978 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-19, 22-24
X	US 3 873 352 A (KITAJ WALTER) 25.März 1975 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-19, 22-24
P, X	WO 97 47563 A (BOUMERA JEAN MARC ;BOURREL MAURICE (FR); CHABAGNO JEAN MICHEL (FR)) 18.Dezember 1997 siehe Seite 1, Zeile 40 – Seite 4, Zeile 20 ---	1-19, 22-24
A	EP 0 437 902 A (TORAY INDUSTRIES) 24.Juli 1991 siehe Zusammenfassung ---	20, 21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/01841

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9500259	05-01-1995	AU	687082 B	19-02-1998
		AU	7249394 A	17-01-1995
		CA	2142904 A	05-01-1995
		CN	1113075 A	06-12-1995
		CZ	9500459 A	13-12-1995
		EP	0655953 A	07-06-1995
		HU	72234 A, B	29-04-1996
		JP	8500771 T	30-01-1996
		LV	10933 A	20-12-1995
		LV	10933 B	20-08-1996
		NO	950623 A	20-04-1995
		PL	307564 A	29-05-1995
		SK	75694 A	11-07-1995
		US	5567235 A	22-10-1996
GB 2021124	28-11-1979	US	4224365 A	23-09-1980
		CA	1137686 A	14-12-1982
		US	4250068 A	10-02-1981
US 4130677	A	19-12-1978	KEINE	
US 3873352	A	25-03-1975	KEINE	
WO 9747563	A	18-12-1997	AU	3179697 A
EP 0437902	A	24-07-1991	AU	631392 B
			AU	4794590 A
			DE	69021356 D
			DE	69021356 T
			US	5134021 A
				26-11-1992
				18-07-1991
				07-09-1995
				21-03-1996
				28-07-1992